

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-256138

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

C23C 14/06

C23C 30/00

(21)Application number : 08-063429

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 19.03.1996

(72)Inventor : YAMAMOTO KENJI  
YUSE FUMIO  
NAKAYAMA TAKENORI  
OYAMA HIDETO**(54) TITANIUM-BASE ALLOY MEMBER EXCELLENT IN OXIDATION RESISTANCE AND WEAR RESISTANCE****(57)Abstract:****PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve wear resistance, oxidation resistance, etc., at high temp. by providing the surface of a Ti-base alloy with a film containing Al and N.**SOLUTION:** Although the technical idea of this invention lies in having an Ni-containing Al film and the improvement of hardness and oxidation resistance can be performed by using the film containing both elements alone, it is preferable to further incorporate at least one element selected from the group consisting of group IVa elements (Ti, Zr, etc.), group Va elements (V, Nb, Ta), and group VIa elements (Cr, Mo, W). A film containing Ti and/or Cr is particularly recommended. In this film,  $(\text{Ti and/or Cr})_x\text{-Al}_y\text{-N}_z$  is present, where the symbols (x), (y), and (z) mean atomic percentages and satisfy  $5 \leq x \leq 25$ ,  $25 \leq y \leq 90$ , and  $10 \leq z \leq 50$ . Further, one or more intermediate layers exist between the Ti-base alloy and the film. By this method, mechanical properties at high temps. can be remarkably improved.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Ti machine alloy member excellent in the oxidation resistance and abrasion resistance which are characterized by being that to which the coat containing aluminum and N exists in the front face of Ti machine alloy.

[Claim 2] the inside of the aforementioned coat -- further -- Ti machine alloy member according to claim 1 which is a thing containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of 4A group, a 5A group, and a 6A group

[Claim 3] The aforementioned coat is Ti machine alloy member according to claim 2 which is a thing containing Ti and/or Cr.

[Claim 4] Ti machine alloy member according to claim 3 which is that to which  $x\text{-Al}_y\text{-N}_z$  exists in the aforementioned coat (Ti and/or Cr). Among a formula, x, y, and z express atomic %, respectively, and are  $5 \leq x \leq y$ ,  $25 \leq y \leq 90$ , and  $10 \leq z \leq 50$ .

[Claim 5] Ti machine alloy member according to claim 1 to 4 which is that to which the above interlayer exists much more at least between Ti machine alloy and the aforementioned coat.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to Ti machine alloy member with thermal resistance, oxidation resistance, abrasion resistance useful to the structural member demanded (it may only be hereafter written as an elevated-temperature property) under elevated-temperature use, etc. like an automobile, the aircraft, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] Compared with the conventional alloys, such as steel, since a specific strength is high, use in the industrial field in which lightweight-ization is demanded like an automobile or an aerospace field has expanded Ti machine alloy. Generally, comparatively, as for Ti machine alloy, mechanical properties, such as an intensity, come to deteriorate remarkably as the oxidation resistance of this protective film will fall and oxidation will advance, if 500 degrees C is exceeded to the oxidation resistance which was excellent with the oxide passive state coat formed in the front face under a low-temperature oxidizing atmosphere being shown. The oxygen into which this penetrated this protective film since Ti machine alloy had the large degree of dissolution of oxygen dissolves too much into a base material, and, as a result, it is thought that a mechanical property deteriorates.

[0003] Then, Ti machine alloy member which gave the suitable protective film for a front face for the purpose of improving the intensity under the elevated-temperature use exceeding 500 degrees C, oxidation resistance, etc. is proposed. For example, it aims at adhesion and an oxidation-resistant improvement to \*\* JP,4-254567,A. The coat which consists of a ductility alloy expressed with MCrAl or MCr (M:Fe, nickel, Co) to \*\* JP,5-345942,A. It aims at the further oxidation-resistant improvement in an elevated temperature, into an aluminum inclusion Ti machine alloy Vb groups, such as P, the coat which made at least one sort of Vlb groups, such as Se, contain -- further -- \*\* JP,5-156423,A and JP,6-93412,A -- oxidation resistance and a front face -- the aluminum-Cr compound diffusion coat is indicated for the purpose of the improvement of a character, respectively

[0004] However, each of these coats is insufficient in respect of the following. That is, although the coat of the above-mentioned \*\* has the oxidation resistance of a certain grade, it has come to satisfy the further oxidation-resistant demand property in recent years. Moreover, although the plasma-metal-spray method is recommended in forming the above-mentioned coat according to this official report, since pore generally exists in the coat formed by the spraying process, it is very difficult to suppress a diffusion of the oxygen to a base material. Furthermore, if the point of the homogeneity of a coat and an improvement of a surface roughness is inadequate and it is going to apply this Ti machine alloy member to precision members, such as an engine valve, it is necessary to machine further and to perform a recompletion after thermal spraying, in a spraying process. Moreover, the oxidation-resistant grade acquired by the above-mentioned \*\* has come to satisfy severe demand level in recent years like the aforementioned \*\*. Moreover, although the coat is formed with ion-implantation in this official report, by this technique, it is theoretically difficult to perform surface treatment to a complicated configuration, and the thickness of the coat formed by the thing which a limitation is in applicability, and this technique is usually 1 micrometer or less, and has the problem of a grade that only the oxidation resistance of the grade which suppresses early oxidation is acquired at a thickness of this level. Furthermore, although diffusion-coating processing is inevitably performed in the above-mentioned \*\*, since processing temperature becomes an elevated temperature at about 700-1300 degrees C very much, the dimensional change of parts cannot be avoided and a desired member is not obtained. Moreover, the above-mentioned processing temperature may far exceed the general alpha-beta transformation point of Ti machine alloy, and has the problem that the mechanical property of a member deteriorates remarkably. Furthermore, about a degree of hardness, each coat of the above-mentioned \*\* - \*\* is less than [HV:1000], and the abrasion resistance under sliding is very inadequate.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention is made paying attention to the above-mentioned situation, and the purpose is in offering new Ti machine alloy member excellent in mechanical properties, such as the oxidation resistance under elevated-temperature use which exceeds 500 degrees C, and abrasion resistance.

[0006]

[Means for Solving the Problem] Ti machine alloy member excellent in the oxidation resistance and abrasion resistance of this invention which could solve the above-mentioned technical problem has a summary at the place which is that to which the coat containing aluminum and N exists in the front face of Ti machine alloy.

[0007] Into the above-mentioned coat, further, the thing containing at least one sort of elements chosen from the group which consists of 4A group, a 5A group, and a 6A group is the desirable embodiment of this invention, and the thing containing especially Ti and/or Cr is recommended here. It is desirable that this Ti and Cr exist in the type of  $x(\text{Ti and/or Cr})-\text{Al}_y-\text{N}_z$  ( $x$ ,  $y$ , and  $z$  express atomic % among a formula, respectively, and it is  $5 \leq x \leq y$ ,  $25 \leq y \leq 90$ , and  $10 \leq z \leq 50$ ). Moreover, that to which the above interlayer exists much more at least between Ti machine alloy and a coat is very useful at the point that adhesion is raised and oxidation resistance may be improved remarkably.

[0008]

[Embodiments of the Invention] As mentioned above, it is common knowledge that the mechanical property and oxidation resistance of Ti machine alloy member improve by giving aluminum inclusion coat to a base material front face. As a result of repeating a study zealously for the purpose of the further improvement of many above-mentioned properties in such an aluminum inclusion coat, especially the further oxidation-resistant and wear-resistant enhancement under elevated-temperature use, by containing Al in aluminum inclusion coat, this invention concerns

found out that the desired end could be attained, and completed this invention.

[0009] That is, this invention has the greatest characteristic feature at the point of having made the coat containing aluminum and N existing in the front face of Ti machine alloy (it may only be called a base material). Thus, although a degree of hardness and oxidation resistance can be made to improve in this invention compared with the conventional thing also in the coat which has the technical thought at the place which has an N inclusion aluminum coat, and contains only both elements a purpose [ enhancement / the further degree of hardness and the further oxidation-resistant enhancement ] -- carrying out -- the inside of a coat -- further -- it is desirable to contain at least one sort of elements chosen from the group which consists of 4A groups (Ti, Zr, etc.), a 5A group (V, Nb, Ta), and a 6A group (Cr, Mo, W) Also in these, the thing containing especially Cr and/or Ti is recommended most. That is, it is the element as Ti machine alloy which is a base material with same Ti, therefore since the thing for which the adhesion of a coat and a base material improves and oxidation resistance can be improved, and Cr are elements which have an oxidation-resistant enhancement operation, they can exhibit the above-mentioned operation effectively by addition of these elements. Specifically, these elements can exist with the gestalt of the compound nitride of Ti, and/or Cr and aluminum, and can be expressed with  $x(\text{Ti and/or Cr})\text{-Al}_y\text{-N}_z$  (x, y, and z express atomic % among a formula, respectively). It is  $5 \leq x \leq 25$ ,  $25 \leq y \leq 90$ , and  $10 \leq z \leq 50$  preferably, and is  $10 \sim 20 \leq x \leq 25$ ,  $25 \leq y \leq 40$ , and  $40 \leq z \leq 50$  more preferably. In addition, although it is desirable to satisfy the relation of  $x+y+z=100$ , x, y, and z are not limited to this, but are the domain which does not spoil an operation of this invention, and can include other unescapable impurities other than the above-mentioned element. Here, if y (namely, aluminum content) falls less than by 25 and oxidation resistance exceeds 90 on the other hand, a degree of hardness will fall. Moreover, less than by ten, a degree-of-hardness improvement operation is not obtained, but z (namely, N content) is considered to be the threshold value of the nitrogen volume which may contain upper-limit:50 in a coat. The degree of hardness of x (namely, Ti and/or content of Cr) is low at less than five, and on the other hand, when the upper limit exceeds y, there is a problem of a grade that oxidation resistance is spoiled. Among these, the thing containing both Cr and Ti is very useful at the point that the enhancement operation in adhesion by Ti addition and the oxidation-resistant enhancement operation by Cr addition can be provided simultaneously. Although these alloying elements can exist with the gestalt of the above-mentioned compound nitride, not all the alloying elements in a coat necessarily need to exist in such type, and if they are domains which do not spoil an operation of this invention, after nitrogen has dissolved, they may exist and will not eliminate the others' presence gestalt.

[0010] In addition, to this invention coat, at least one sort of 3A group elements, such as Y, can be added for the purpose of [ other than the above-mentioned element ] the enhancement in the further oxidation resistance or adhesion-proof. Although these contents are different a little with the modality of element to add, it is desirable to carry out to below 10 atom % generally, and they are below pentatomic % more preferably.

[0011] Thus, the degree of hardness of this coat can serve as 2500-3000HV, can improve by leaps and bounds compared with the degree of hardness (usually less than 1000 HVs) of aluminum inclusion coat which does not contain N, and can make abrasion resistance improve much more as a result by making the N inclusion aluminum coat mentioned above on the front face of Ti machine alloy exist. Thus, about the ground which may improve abrasion resistance remarkably by addition of N, although it is unknown in detail, the degree of hardness of an alloy base material is also considered whether to go up by leaps and bounds by forming many aforementioned large compound nitrides of a degree of hardness into a coat.

[0012] In addition, the ground whose elevated-temperature property improves by formation of aluminum inclusion coat is considered as follows. Free energy required for formation of aluminum oxide is [ about ]. -Since it has a negative big value in mol and 240kcal /, in the high-temperature-oxidation nature ambient atmosphere, aluminum oxide is preferentially formed in a base material front face. Since it has the property for this aluminum oxide to be precise and to be hard to penetrate oxygen, the operation which was excellent as a protective film is demonstrated, and it is thought that advance of the further oxidization is suppressed. Thus, as a protective film, by making very useful aluminum inclusion coat form in a base material front face, a diffusion of the oxygen to a base material and the oxide formation on the front face of a coat can be suppressed remarkably, and the fall of the mechanical property under an elevated temperature can be especially prevented as a result at the time of the use under the high-temperature-oxidation ambient atmosphere. Moreover, it is the element which is easy to form an oxide, and the oxygen diffusion depressor effect to the inside of this coat is raised by formation of a precise oxide film, and Cr as well as aluminum can improve oxidation resistance.

[0013] Moreover, since a coat will become porous and oxidation resistance will fall if too thin, as for the thickness of the above-mentioned protective film, it is desirable to set the lower limit to 0.1 micrometers. It is 0.5 micrometers more preferably. It is desirable to set the upper limit to 20 micrometers, if points, such as becoming that the decrement effect of the coat defect by the increase in a thickness although it will become few also generating oxidation resistance of a coat defect good on the other hand, if the thickness of a coat is thickened is saturated with about 10 micrometers, and the cause by which a membrane stress excessive to a coat will occur if thick-film-ization progresses further, and a coat exfoliates, are taken into consideration. It is 10 micrometers more preferably.

[0014] It aims at preventing the sublation under the heat cycle resulting from the difference with remarkable adhesion lack of ability between the above-mentioned coat and a base material and coefficient of thermal expansion, and improving oxidation resistance further. furthermore, between a coat and a base material It is effective in these base materials and the both sides of a protective film a monolayer or to also make two or more layers exist in the interlayers (for example, aluminum, nickel, Co, Fe, etc.) who have the coefficient of thermal expansion between a material (for example, aluminum and aluminum-Cr, aluminum-Ti), and the base material and protective film which have compatibility.

[0015] It is not limited especially as the technique of forming the above-mentioned protective film in Ti machine alloy front face, a usual coat formation means can be adopted, for example, the ion-plating method, the sputtering method, a vacuum deposition, ion-implantation, CVD, etc. are mentioned. Among these, the ion-plating method is the technique which was suitable for the real operation side in that a precise coat was obtained at low temperature, and is especially useful while a membrane formation speed is quickly excellent in adhesion-proof. In addition, in order to form the protective film of \*\* hung up by the item of the above "a prior art", - \*\* the coat formation technique of specialization respectively -- adoption/-- or it was recommended (a \*\*MCrAl protective coat:plasma-metal-spray method and \*\*Ti3 aluminum system intermetallic-compound coation-implantation --) \*\* Since various evils were in the technique which the aluminum-Cr compound diffusion coat:diffusion-process method adopted itself, it was that in which the produced protective film also holds many problems. there is especially no necessity that adopts the same technique of having evil in itself if it is alike and the coat of this invention is used and it

can be said that it is very useful also at the point which can adopt suitably the technique with little evil (the ion-plating method etc.) rather compared with such technique

[0016] Based on an example, this invention is explained in full detail below. However, all the things that the following example does for change implementation in the domain which does not restrict this invention and does not deviate from a front and the after-mentioned meaning are included by the technical domain of this invention.

[0017]

[Example] The base material (Ti system alloy or unalloyed ti) used for this example, the modality of protective film, and the membrane formation technique are shown in Table 1. In addition, "Ti-6242" means Ti-6aluminum-2Sn-4Zr-2Mo among a table. The following evaluation items were investigated about each obtained test specimen.

[0018] The surface hardness of [wear-resistant] each test specimen was measured according to the Vickers determination-of-hardness technique (load:50gf), and it considered as the wear-resistant index.

The augend per unit area before and behind heating at the time of heating [oxidation-resistant] each test specimen at 650 degrees C among the atmospheric air for 30 hours was computed, and it considered as the oxidation-resistant index. These results are written together to Table 1.

[0019]

[Table 1]

No.	基材	被覆層	成膜方法	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面硬度 (HV)	耐酸化性 (酸化重量 $\text{g}/\text{m}^2$ )
1	Ti-6Al-4V	Al <sub>50</sub> -N <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> 雰囲気中で真空蒸着	0.5	500	0.5
2	Ti-6Al-4V	Cr <sub>35</sub> -Al <sub>45</sub> -N <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> 雰囲気中で真空蒸着	0.5	1500	0.07
3	Ti-6242	Ti <sub>50</sub> -Al <sub>40</sub> -N <sub>10</sub>	Al、N複合イオン注入	0.15	1700	0.04
4	純Ti	Ti <sub>20</sub> -Al <sub>30</sub> -N <sub>50</sub>	スパッタリング	2	2700	0.05
5	Ti-6242	Cr <sub>10</sub> -Al <sub>20</sub> -N <sub>10</sub>	スパッタリング	3	1200	0.04
6	純Ti	Ti <sub>13</sub> -Cr <sub>12</sub> -Al <sub>25</sub> -N <sub>50</sub>	アーキイオンブレーティング	5	2500	0.03
7	Ti-6242	Ti <sub>13</sub> -Cr <sub>10</sub> -Al <sub>40</sub> -N <sub>30</sub>	アーキイオンブレーティング	7	2500	0.02
8	Ti-6Al-4V	Ti <sub>13</sub> -Cr <sub>10</sub> -Al <sub>30</sub> -N <sub>50</sub> /Al	アーキイオンブレーティング	10	2500	0.01
9	Ti-6Al-4V	Ti-N	アーキイオンブレーティング	3	2200	3.31
10	Ti-6242	未処理	—	—	350	1.55
11	純Ti	未処理	—	—	300	4.3
12	Ti-6242	NiCrAl	プラズマ溶射	50	800	2.5
13	純Ti	P鈍化層	イオン注入	0.3	330	2.3
14	Ti-6242	Al-Cr	熱処理	5	550	1.2
15	Ti-6Al-4V	未処理	—	—	320	5.47
16	純Ti	Al	真空蒸着	0.5	310	0.85

[0020] No.1-7 are an example of this invention which has the N inclusion aluminum inclusion coat which consists of various composition, and No.8 are an example of this invention to which an interlayer (aluminum) exists between Ti machine alloy and N inclusion coat. While the test specimen which satisfies the requirements for this invention has the abrasion resistance and the oxidation resistance which were extremely excellent in each irrespective of the membrane formation technique so that clearly from the result of Table 1, the test specimen in which an interlayer exists understands that oxidation resistance improves further.

[0021] On the other hand, although No.9 are the example of a comparison which gave the Ti-N coat, although a degree of hardness is a little high, oxidation resistance falls remarkably. Each of No.10, and 11 and 15 is examples which do not give a protective film, and it is inferior to a degree of hardness and oxidation-resistant both compared with the example of this invention.

[0022] No.12, and 13 and 14 are the conventional examples which gave the coat of \*\* hung up by the prior art, \*\*, and \*\*, respectively, and its all are insufficient a degree of hardness and in respect of oxidation resistance. No.16 are the example of a comparison which gave the coat only containing aluminum, and are inferior in a degree of hardness and oxidation resistance.

[0023]

[Effect of the Invention] Since this invention is constituted as mentioned above, it can improve mechanical properties, such as the abrasion resistance under an elevated temperature, and oxidation resistance, by leaps and bounds compared with the conventional Ti machine alloy member.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-256138

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	A
30/00			30/00	C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-63429

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(71) 出願人 000001199  
株式会社神戸製鋼所  
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 山本 兼司  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 湯瀬 文雄  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(72) 発明者 中山 武典  
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号  
株式会社神戸製鋼所神戸総合技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐酸化性および耐摩耗性に優れたTi基合金部材

(57) 【要約】

【課題】 500℃を超える様な高温使用下での耐酸化性や耐摩耗性に優れた新規なTi基合金部材を提供する。

【解決手段】 Ti基合金の表面に、Al及びNを含有する皮膜が存在するものである。好ましくは、皮膜中に更に4A族、5A族および6A族よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Ti合金の表面に、Al及びNを含有する皮膜が存在するものであることを特徴とする耐酸化性および耐摩耗性に優れたTi合金部材。

【請求項2】 前記皮膜中に、更に4A族、5A族および6A族よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものである請求項1に記載のTi合金部材。

【請求項3】 前記皮膜は、Ti及び／又はCrを含有するものである請求項2に記載のTi合金部材。

【請求項4】 前記皮膜には(Ti及び／又はCr) $x$ -Al $y$ -N $z$ が存在するものである請求項3に記載のTi合金部材。式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は夫々原子%を表し、

$5 \leq x \leq y$ 、 $25 \leq y \leq 90$ 、 $10 \leq z \leq 50$ である。

【請求項5】 Ti合金と前記皮膜との間に、少なくとも一層以上の中間層が存在するものである請求項1～4のいずれかに記載のTi合金部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車や航空機等の如く高温使用下での耐熱性、耐酸化性や耐摩耗性等（以下、単に高温特性と略記する場合がある）が要求される構造部材に有用なTi合金部材に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】Ti合金は、鋼等の従来合金に比べて比強度が高いことから、自動車や航空宇宙分野等の様に軽量化が要求される産業領域での使用が拡大している。一般にTi合金は、比較的低温の酸化性雰囲気下では、その表面に形成される氧化物不動態皮膜によって優れた耐酸化性を示すのに対し、500℃を超えると該保護皮膜の耐酸化性が低下し、酸化が進行するにつれ強度等の機械的特性が著しく劣化する様になる。これは、Ti合金は酸素の固溶度が大きい為、該保護皮膜を透過した酸素が母材中へ過度に固溶し、その結果、機械的特性が劣化するものと考えられる。

【0003】そこで、500℃を超える高温使用下での強度や耐酸化性等を改善することを目的として、表面に適切な保護皮膜を施したTi合金部材が提案されている。例えば、①特開平4-254567号には、密着性および耐酸化性の改善を目的として、MCrAlまたはMCr(M:Fe, Ni, Co)で表される延性合金からなる皮膜が、②特開平5-345942号には、高温での更なる耐酸化性の改善を目的として、Al含有Ti合金にP等のVb族、Se等のVIb族を少なくとも1種含有せしめた皮膜が、更に③特開平5-156423号および特開平6-93412号には、耐酸化性や表面性状の改善を目的としてAl-Cr複合拡散皮膜が、夫々記載されている。

【0004】しかしながら、これらの皮膜はいずれも以下の点で不十分である。即ち、上記①の皮膜は或る程度の耐酸化性を有するものの、近年における更なる耐酸化性の要求特性を満足するには至っていない。また同公報によれば、上記皮膜を形成するに当たりプラズマ溶射法を推奨しているが、一般に、溶射法で形成された皮膜中には気孔が存在する為、母材への酸素の拡散を抑制することは非常に困難である。更に溶射法では、皮膜の均一性および表面粗度の改善という点で不十分であり、このTi合金部材をエンジンバルブ等の精密部材に適用しようとする、溶射後に更に機械加工を施して再仕上を行う必要がある。また、上記②で得られる耐酸化性の程度は、前記①と同様、近年の過酷な要求レベルを満足するには至っていない。また、同公報ではイオン注入法により皮膜を形成しているが、この方法では、複雑な形状への表面処理を施すことは原理的に困難であり、適用範囲に限界があること、及びこの方法によって形成される皮膜の膜厚は通常1 $\mu$ m以下であり、この程度の膜厚では、初期の酸化を抑制する程度の耐酸化性しか得られない等の問題がある。更に、上記③では必然的に拡散被覆処理を施すが、処理温度が約700～1300℃と非常に高温になる為、部品の寸法変化を回避することができず、所望の部材が得られない。また、上記処理温度は、Ti合金の一般的な $\alpha$ - $\beta$ 変態点を大きく上回る場合もあり、部材の機械的特性が著しく劣化するという問題がある。更に、硬度に関しては上記①～③の皮膜はいずれもHV:1000未満であり、摺動下における耐摩耗性は甚だ不十分である。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は500℃を超える様な高温使用下での耐酸化性や耐摩耗性等の機械的特性に優れた新規なTi合金部材を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決し得た本発明の耐酸化性および耐摩耗性に優れたTi合金部材は、Ti合金の表面に、Al及びNを含有する皮膜が存在するものであるところに要旨を有するものである。

【0007】ここで上記皮膜中に、更に4A族、5A族および6A族よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有するものは本発明の好ましい実施態様であり、特にTi及び／又はCrを含有するものが推奨される。このTi、Crは、(Ti及び／又はCr) $x$ -Al $y$ -N $z$ の形で存在することが好ましい（式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は夫々原子%を表し、 $5 \leq x \leq y$ 、 $25 \leq y \leq 90$ 、 $10 \leq z \leq 50$ である）。また、Ti合金と皮膜との間に、少なくとも一層以上の中間層が存在するものは、密着性を高めて耐酸化性を著しく向上し得るという点で非常に有用である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】前述した様に、母材表面にAl含有皮膜を施すことによってTi基合金部材の機械的特性や耐酸化性が向上することは周知である。本発明者は、この様なAl含有皮膜における上記諸特性の更なる改善、特に高温使用下での耐酸化性及び耐摩耗性の更なる向上を目的として鋭意検討を重ねた結果、Al含有皮膜にNを含有することにより所期の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成したのである。

【0009】即ち、本発明は、Ti基合金（単に母材と呼ぶ場合がある）の表面に、Al及びNを含有する皮膜を存在させた点に最大の特徴を有するものである。この様に本発明では、N含有Al皮膜を有するところにその技術的思想を有するものであり、両元素のみを含有する皮膜においても、従来のものに比べて硬度及び耐酸化性を改善させることはできるが、更なる硬度及び耐酸化性の向上を目的として、皮膜中に、更に4A族（Ti、Zr等）、5A族（V、Nb、Ta）および6A族（Cr、Mo、W）よりなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有することが好ましい。これらのなかでも、特にCr及び/又はTiを含有するものが最も推奨される。即ち、Tiは母材であるTi基合金と同一元素であり、従って皮膜と母材の密着性が向上して耐酸化性を改善し得ること、及びCrは耐酸化性向上作用を有する元素であることから、これら元素の添加により上記作用を有効に発揮させることができるのである。具体的には、これら元素はTi及び/又はCrとAlの複合窒化物の形態で存在することができ、 $(Ti \text{ 及び/又は } Cr)_x - Al_y - N_z$ で表すことができる（式中、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ は夫々原子%を表す）。好ましくは $5 \leq x \leq y$ 、 $25 \leq y \leq 90$ 、 $10 \leq z \leq 50$ であり、より好ましくは $10 \sim 20 \leq x \leq y$ 、 $25 \leq y \leq 40$ 、 $40 \leq z \leq 50$ である。尚、 $x$ 、 $y$ 及び $z$ は、 $x + y + z = 100$ の関係を満足することが好ましいが、これに限定されず、本発明の作用を損なわない範囲で、上記元素以外の他の不可避的不純物を包含することができる。ここで、 $y$ （即ちAl含有率）が25未満では耐酸化性が低下し、一方、90を超えると硬度が低下する。また、 $z$ （即ちN含有率）が10未満では硬度改善作用が得られず、上限値：50は皮膜中に含有し得る窒素量の限界値と考えられる。 $x$ （即ちTi及び/又はCrの含有率）が5未満では硬度が低く、一方、その上限値が $y$ を超えると耐酸化性が損なわれる等の問題がある。このうちCrとTiを両方含有するものは、Ti添加による密着性向上作用と、Cr添加による耐酸化性向上作用を同時に具備し得る点で非常に有用である。これらの添加元素は、上記複合窒化物の形態で存在することができるが、皮膜中の添加元素全てが、必ずしもこの様な形で存在する必要はなく、本発明の作用を損なわない範囲であれば、窒素が固溶した状態で存在していても良く、他の存在形態を排

除するものではない。

【0010】尚、本発明皮膜には、上記元素の他にも、更なる耐酸化性及び耐密着性の向上を目的として、Y等の3A族元素を少なくとも1種添加することができる。これらの含有量は、添加する元素の種類によっても若干相違するが、概して10原子%以下とすることが好ましく、より好ましくは5原子%以下である。

【0011】この様にTi基合金の表面に上述したN含有Al皮膜を存在させることにより該皮膜の硬度は2500～3000HVとなり、Nを含有しないAl含有皮膜の硬度（通常1000HV未満）に比べて飛躍的に向上し、その結果、耐摩耗性を一段と改善させることができる。この様にNの添加により耐摩耗性を著しく向上し得る理由については、詳細には不明であるが、皮膜中に、硬度の大きい前記複合窒化物が多数形成されることにより、合金母材の硬度も飛躍的に上昇するのではないかと考えられる。

【0012】尚、Al含有皮膜の形成により高温特性が向上する理由については、以下の様に考えられる。Al酸化物の形成に必要な自由エネルギーは約 $-240 \text{ kcal/mol}$ と大きな負の値を有することから、高温酸化性雰囲気中では、母材表面にAl酸化物が優先的に形成される。このAl酸化物は緻密で且つ酸素を透過し難いという性質を有している為、保護皮膜として優れた作用を発揮し、更なる酸化の進行を抑制すると考えられる。この様に保護皮膜として非常に有用なAl含有皮膜を母材表面に形成させることにより、特に高温酸化雰囲気下での使用時には、母材への酸素の拡散および皮膜表面の酸化物形成を著しく抑制し、結果的に高温下での機械的特性の低下を防ぐことができるのである。また、CrもAlと同様、酸化物を形成し易い元素であり、緻密な酸化皮膜の形成により該皮膜中への酸素拡散抑制効果が高められ、耐酸化性を改善することができる。

【0013】また、上記保護皮膜の膜厚は、薄過ぎると皮膜がポーラスになり耐酸化性が低下するので、その下限を $0.1 \mu\text{m}$ とすることが好ましい。より好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ である。一方、皮膜の膜厚を厚くすると、皮膜欠陥の発生が少なく耐酸化性も良好になるが、膜厚増加による皮膜欠陥の減少効果は約 $10 \mu\text{m}$ で飽和すること、更に厚膜化が進むと皮膜に過度の膜応力が発生し、皮膜が剥離する原因となる等の点を勘案すれば、その上限を $20 \mu\text{m}$ とするのが好ましい。より好ましくは $10 \mu\text{m}$ である。

【0014】更に、上記皮膜と母材との間の密着力不足や熱膨張率の著しい差に起因する熱サイクル下での剥離を防止して耐酸化性を更に改善することを目的として、皮膜と母材の間に、これら母材と保護皮膜の双方に親和性を有する材料（例えばAl、Al-Cr、Al-Ti）や、母材と保護皮膜の間の熱膨張率を有する中間層（例えばAl、Ni、Co、Fe等）を単層または複数



層存在させることも有効である。

【0015】Ti基合金表面上記保護皮膜を形成する方法としては特に限定されず、通常の皮膜形成手段を採用することができ、例えばイオンプレーティング法、スパッタリング法、蒸着法、イオン注入法、CVD法などが挙げられる。このうちイオンプレーティング法は、成膜速度が速く耐密着性に優れると共に、低温で緻密な皮膜が得られるという点で実操業面に適した方法であり、特に有用である。尚、前記「従来の技術」の項目で掲げた①～③の保護皮膜を形成するには、夫々特定の皮膜形成方法が採用／或いは推奨されていた(①MCrAl保護膜：プラズマ溶射法、②Ti<sub>3</sub>Al系金属間化合物皮膜：イオン注入法、③Al-Cr複合拡散皮膜：拡散処理法)が、採用した方法自体に種々の弊害がある為、作製した保護皮膜も多くの問題を抱えるものであった。然るに本発明の皮膜を用いれば、それ自体に弊害のある上記方法を特に採用する必然性は全くなく、むしろこれらの方法に比べて弊害の少ない方法(イオンプレーティング法等)を好適に採用し得る点でも、非常に有用であると言える。

【0016】以下実施例に基づいて本発明を詳述する。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術範囲に包含される。

【0017】

【実施例】本実施例に使用した基材(Ti系合金または純Ti)及び保護皮膜の種類、並びに成膜方法を表1に示す。尚、表中「Ti-6242」とはTi-6Al-2Sn-4Zr-2Moを意味する。得られた各供試材について、以下の評価項目を調査した。

【0018】〔耐摩耗性〕各供試材の表面硬度をビッカース硬度測定方法(荷重：50gf)に準じて測定し、耐摩耗性の指標とした。

〔耐酸化性〕各供試材を大気中650℃で30時間加熱した場合の、加熱前後の単位面積当たりの増加量を算出し、耐酸化性の指標とした。これらの結果を表1に併記する。

【0019】

【表1】

No.	基板	被覆層	成膜方法	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	表面硬度 (HV)	耐酸化性 (酸化重量 $\text{g}/\text{m}^2$ )
1	Ti-6Al-4V	Al <sub>80</sub> -N <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> 雰囲気中で真空蒸着	0.5	500	0.5
2	Ti-6Al-4V	Cr <sub>35</sub> -Al <sub>45</sub> -N <sub>20</sub>	N <sub>2</sub> 雰囲気中で真空蒸着	0.5	1500	0.07
3	Ti-6242	Ti <sub>30</sub> -Al <sub>40</sub> -N <sub>30</sub>	Al、N複合イオン注入	0.15	1700	0.04
4	純Ti	Ti <sub>20</sub> -Al <sub>30</sub> -N <sub>50</sub>	スパッタリング	2	2700	0.05
5	Ti-6242	Cr <sub>10</sub> -Al <sub>80</sub> -N <sub>10</sub>	スパッタリング	3	1200	0.04
6	純Ti	Ti <sub>13</sub> -Cr <sub>12</sub> -Al <sub>25</sub> -N <sub>50</sub>	アーキイオンプレーティング	5	2500	0.03
7	Ti-6242	Ti <sub>10</sub> -Cr <sub>10</sub> -Al <sub>30</sub> -N <sub>50</sub>	アーキイオンプレーティング	7	2500	0.02
8	Ti-6Al-4V	Ti <sub>10</sub> -Cr <sub>10</sub> -Al <sub>30</sub> -N <sub>50</sub> /Al	アーキイオンプレーティング	10	2500	0.01
9	Ti-6Al-4V	Ti-N	アーキイオンプレーティング	3	2200	3.31
10	Ti-6242	未処理	—	—	350	1.68
11	純Ti	未処理	—	—	300	4.3
12	Ti-6242	NiCrAl	プラズマ溶射	50	800	2.5
13	純Ti	P拡散層	イオン注入	0.3	330	2.3
14	Ti-6242	Al-Cr	熱拡散処理	5	550	1.2
15	Ti-6Al-4V	未処理	—	—	320	5.47
16	純Ti	Al	真空蒸着	0.5	310	0.85

【0020】No. 1～7は、種々の組成からなるN含有Al含有皮膜を有する本発明例であり、No. 8は、Ti基合金とN含有皮膜の間に中間層(Al)が存在する本発明例である。表1の結果から明らかな様に、本発明の要件を満足する供試材は、成膜方法に拘わらず、いずれも極めて優れた耐摩耗性および耐酸化性を有すると共に、中間層が存在する供試材は、耐酸化性が更に向上することが分かる。

【0021】これに対して、No. 9はTi-N皮膜を施した比較例であるが、硬度はやや高いものの、耐酸化性が著しく低下する。No. 10、11及び15は、いずれ

も保護皮膜を施さない例であり、本発明例に比べて、硬度及び耐酸化性の両方に劣るものである。

【0022】No. 12、13及び14は、夫々、従来の技術で掲げた①、②及び③の皮膜を施した従来例であり、いずれも、硬度及び耐酸化性の点で不十分である。No. 16は、Alのみ含有する皮膜を施した比較例であり、硬度及び耐酸化性が劣っている。

【0023】

【発明の効果】本発明は、上記の様に構成されているので、従来のTi基合金部材に比べて、高温下での耐摩耗性、耐酸化性等の機械的特性を飛躍的に改善することが

できる。

フロントページの続き

(72)発明者 大山 英人  
兵庫県高砂市荒井町新浜 2 丁目 3 番 1 号  
株式会社神戸製鋼所高砂製作所内